

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 774 390

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

98 01159

⑤① Int Cl⁶ : C 11 D 3/50, B 01 J 13/04, C 08 J 3/12, C 08 F 220/18,
2/24

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.02.98.

③③ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : RHODIA CHIMIE — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 06.08.99 Bulletin 99/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : LANNIBOIS DREAN HELENE, MOR-
VAN MIKEL et JOUBERT DANIEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RHODIA SERVICES.

⑤④ PARFUMS ENCAPSULES DANS DES POLYMERES ALCALI-HYDROSOLUBLES, LEUR PROCEDE DE
PREPARATION ET LEUR UTILISATION DANS LES COMPOSITIONS DETERGENTES.

⑤⑦ Système parfumant (SP) comprenant un parfum en-
capsulé dans des particules (pAS) d'un polymère organique
alcali-hydrosoluble (AS), de préférence constitué en un co-
polymère alcali-hydrosoluble dérivé de monomères éthylé-
niquement insaturés polymérisables par voie radicalaire.

Utilisation du système comme agent parfumant dans les
compositions détergentes pour le linge, et compositions dé-
tergentes.

FR 2 774 390 - A1



**PARFUMS ENCAPSULES DANS DES POLYMERES ALCALI-HYDROSOLUBLES,
LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION
DANS LES COMPOSITIONS DETERGENTES**

5 La présente invention a pour objet un système parfumant comprenant un parfum encapsulé dans un polymère organique alcali-hydrosoluble, son procédé de préparation, son utilisation comme agent parfumant dans les compositions détergentes et les compositions détergentes comprenant ledit système.

10 Les lessives contiennent généralement des parfums ; il a été constaté que lors de leur stockage, les lessives en poudre pour lave-linge notamment, perdent de 20 à 90% du parfum introduit, ce qui nécessite l'introduction au départ de quantités très élevée de parfum pour conserver une senteur suffisante au moment de l'utilisation du produit.

La Demanderesse a trouvé un système d'encapsulation des parfums permettant de ne libérer le parfum qu'essentiellement pendant le lavage du linge.

15 Un premier objet de l'invention consiste en un système parfumant (SP) comprenant un parfum encapsulé dans des particules (pAS) d'un polymère organique alcali-hydrosoluble (AS).

On entend par "parfum", soit une essence parfumée, soit plus généralement une composition complexe obtenue à l'aide d'un mélange de nombreux produits odorants et de produits excipients qui en assurent l'homogénéité.

20 Ledit mélange contient généralement au moins 25% d'au moins composé odorant du groupe des cétones aliphatiques ou aromatiques, des aldéhydes aliphatiques ou aromatiques, des produits de condensation des aldéhydes et des amines, des lactones aromatiques ou aliphatiques, des éthers ou esters aromatiques ou aliphatiques, des alcools aliphatiques, des hydrocarbures saturés ou insaturés linéaires, cycliques ou aromatiques, terpéniques, polynucléaires ou non ...

On peut citer à titre d'exemple de composé odorant :

l'aldéhyde hexyl cinnamique, le 2-méthyl-3(para-tert-butylphényl)-propionaldéhyde
le 7-acétyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,1,6,7-tetraméthyl naphthalène
30 le benzyl salicylate ; la 7-acétyl-1,1,3,4,4,6-hexaméthyl tetraline
le para-tert-butyl cyclohexyl acétate
le méthyl dihydro jasmonate ; le beta-naphtol méthyl ether
la méthyl beta-naphtyl cétone ; le 2-méthyl-2-(para-iso-propylphényl)-propionaldéhyde
le 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexaméthyl-cyclopenta-gamma-2-benzopyrane
35 le dodecahydro-3a,6,6,9a-tetraméthylnaphto[2,1b]bifurane ; l'anisaldéhyde
la coumarine ; le cédrool ; la vanilline ; le cyclopentadecanolide
le tricyclodécényl acétate ; le tricyclodécénylpropionate ; le phénylethylalcool
le terpinéol ; le linalool ; le linalyl acétate ; le géraniol ; le nérol

le 2-(1,1-diméthyléthyl)cyclohexanol acétate ; le benzyl acétate ; les terpenes (orange)
l'eugénol ; le diéthylphtalate

les huiles essentielles, résines ou résinoïdes (huile d'orange, citron, patchouli, baume
du Pérou, Olibanum résinoïde, styrax, coriandre, lavandin, lavande ...)

- 5 La quantité de parfum pouvant être présente dans ledit système parfumant (SP),
peut aller de 20 à 70, de préférence de 40 à 60 parties en poids de parfum pour 100
parties en poids de polymère alcali-hydrosoluble (AS).

- On entend par polymère "alcali-hydrosoluble" (AS), tout polymère susceptible de
se dissoudre ou de se disperser dans un milieu aqueux de pH supérieur à 7, de
10 préférence de pH d'au moins 9,5 à une température de l'ordre de 20 à 90°C.

Parmi les polymères alcali-hydrosolubles (AS), on peut mentionner tout
particulièrement les copolymères alcali-hydrosolubles dérivés de monomères
éthyléniquement insaturés polymérisables par voie radicalaire.

Lesdits copolymères dérivent

- 15 * d'au moins un monomère anionique éthyléniquement insaturé polymérisable par voie
radicalaire
* et d'au moins un comonomère éthyléniquement insaturé non ionique polymérisable par
voie radicalaire,
la quantité dudit ou desdits monomère(s) anionique(s) représentant au moins 10%, de
20 préférence de 20 à 60% en poids de la quantité totale de monomères.

Comme exemples de monomères anioniques, on peut citer :

- . les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés, comme les acides acrylique,
méthacrylique, maleique, itaconique ...
. les monomères sulfonés α - β éthyléniquement insaturés, comme le vinylbenzène
25 sulfonate ...
...

Le taux de monomère anionique est bien entendu fonction de l'hydrophilie de
celui-ci.

- D'une manière préférentielle, lesdits monomères anioniques sont des monomères
30 carboxyliques.

Comme exemples de monomères non ioniques, on peut citer :

- . les monomères vinylaromatiques : styrène, vinyltoluène ...
. les alkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés : acrylates et méthacrylates de
méthyle, éthyle ...
35 . les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés : acétates, propionates ...
. les halogénures de vinyle ou de vinylidène : chlorures ...
. les diènes aliphatiques conjugués : butadiène ...
. les nitriles α - β éthyléniquement insaturés : acrylonitrile ...

. les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés : acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle, d'hydroxypropyle ...

. les amides d'acides α - β éthyléniquement insaturés : acrylamide, méthacrylamide ...

. ...

- 5 Lesdits copolymères alcali-hydrosolubles (AS) peuvent aussi dériver d'une composition monomère contenant en outre au moins un comonomère réticulant polyfonctionnel (MR) (contenant au moins deux insaturations éthyléniques) et/ou au moins un comonomère amphiphile non-ionique (MG) éthyléniquement insaturé susceptible de former des copolymères greffés avec les autres comonomères.

- 10 Ledit ou lesdits comonomère(s) réticulant(s) polyfonctionnel(s) (MR) peut ou peuvent représenter de l'ordre de 0,01 à 1%, de préférence de 0,01 à 0,5% de l'ensemble des monomères de la composition monomère.

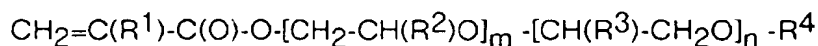
A titre d'exemple de comonomères réticulants (MR), on peut citer :

- . le glyoxal bis acrylamide
- 15 . l'éthylène glycol diacrylate ou diméthacrylate
- . le triméthylolpropanetriméthacrylate, le pentaéритритol triacrylate
- . les polyallyl éthers d'éthylène glycol, de glycérol, de pentaéритритol, de diéthylèneglycol
- . l'acrylate d'allyle
- . le divinylbenzène, le trivinylbenzène et les alkyldivinylbenzènes
- 20 . le divinyl éther
-

Ledit ou lesdits comonomère(s) amphiphile(s) non-ionique(s) greffant(s) (MG) peut ou peuvent représenter jusqu'à 20% de l'ensemble des monomères.

A titre d'exemple de comonomères amphiphiles greffants (MG), on peut citer ceux de

25 formule



dans laquelle

- . R^1 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle
- . R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un
- 30 radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone
- . R^4 est
- . un radical alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone
- . un radical phényle substitué par un à trois groupements 1-phényléthyle
- . un radical phénylalkyle contenant de 8 à 10 atomes de carbone
- 35 . n va de 6 à 100 et m de 0 à 50, sous réserve que n soit supérieur ou égal à m et leur somme comprise entre 6 et 100.

On peut mentionner tout particulièrement les comonomères amphiphiles décrits dans EP-A- 705 854 et US-A-4 384 096, notamment le comonomère greffant (MG') de formule

ci-dessus, dans laquelle R^1 est un radical méthyle, R^2 est un atome d'hydrogène, m est égal à 25, n est égal à zéro et R^4 est un radical alkyle en $C_{22}H_{45}$.

Comme exemples de copolymères alcali-hydrosolubles (AS), on peut citer notamment les copolymères dérivés

- 5 . d'une composition monomère constituée d'esters acryliques et/ou méthacryliques et d'au moins 30% d'acide acrylique et/ou méthacrylique
- . de ladite composition monomère contenant en outre un comonomère réticulant glyoxal bis acrylamide ou éthylène glycol diméthacrylate
- . de ladite composition monomère contenant en outre le comonomère greffant (MG')
- 10 Les particules de copolymères alcali-hydrosolubles (pAS) dérivés de monomères éthyléniquement insaturés comprennent à leur surface au moins 0,1 % de leur poids d'au moins un agent émulsifiant (AE) anionique, non-ionique ou amphotère.

A titre d'exemples d'agents émulsifiants (AE), on peut citer les :

- émulsifiants anioniques comme : les sels d'acides gras ; les alkylsulfates (lauryl sulfate de sodium), alkylsulfonates, alkylarylsulfonates (dodécylbenzène sulfonates de sodium, di-butylnaphtalène sulfonate de sodium) , alkylsulfosuccinates ou succinamates (dioctylsulfosuccinamate disodique, n-octadécylsulfosuccinamate disodique), alkylphosphates alcalins ; le dodécyldiphényléther disulfonate de sodium ; les sulfonates d'éthers alkylphénolpolyglycoliques ; les sels d'esters d'acides
- 15 alkylsulfopolycarboxyliques ; les produits de condensation des acides gras avec les acides oxy- et amino- alcanesulfoniques ; les dérivés sulfatés des éthers polyglycoliques ; les esters sulfatés d'acides gras et de polyglycols ; les alcanolamides d'acides gras sulfatés;
- émulsifiants non ioniques comme
- 25 . les alcools gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- . les triglycérides éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- . les acides gras éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- . les esters de sorbitan éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- . les amines grasses éthoxylées ou éthoxy-propoxylées
- 30 . les di(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- . les tri(phényl-1 éthyl) phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- . les alkyls phénols éthoxylés ou éthoxy-propoxylés
- . les polyoxydes d'éthylène
- . les alcanolamides d'acides gras

- 35 Parmi les émulsifiants amphotères, on peut citer les alkyl-bétaïnes, les alkyl diméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamido-propyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes, les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkyl-

amphodipropionates, les alkylsulfatées ou les alkylamidopropyl-hydroxysulfatées, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'Amphionic XL[®] commercialisé par Rhône-Poulenc, Ampholac 7T/X[®] et Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel, les

5 protéines ou hydrolysats de protéines.

D'une manière préférentielle, ledit émulsifiant (AE) est anionique ou non-ionique.

Un premier mode réalisation de l'invention consiste en un système parfumant (S'P) se présentant sous forme d'une dispersion aqueuse (latex) (LSP) de particules (pSP) de système parfumant (SP) comprenant un parfum encapsulé dans un copolymère alcali-

10 hydrosoluble (AS) dérivé de monomères éthyléniquement insaturés polymérisables par voie radicalaire.

Cette dispersion (LSP) peut contenir de l'ordre de 10 à 50%, de préférence de l'ordre de 20 à 50% de son poids de particules (pSP) de système parfumant (SP).

Le diamètre des particules (pSP) de système parfumant (SP) peut être de l'ordre de 20

15 à 700 nanomètres, de préférence de l'ordre de 100 à 400 nanomètres.

La dispersion aqueuse (LSP) de système parfumant peut être préparée par introduction dudit parfum dans ledit polymère alcali-hydrosoluble (AS) se présentant sous forme d'un latex (LAS), l'introduction du parfum pouvant être réalisée soit au cours de la synthèse même dudit polymère alcali-hydrosoluble par polymérisation en émulsion

20 aqueuse, soit après la synthèse dudit polymère alcali-hydrosoluble par polymérisation en émulsion aqueuse.

D'une manière préférentielle, l'introduction du parfum dans le latex de polymère alcali soluble (LAS) est réalisée après l'étape de polymérisation en émulsion aqueuse de la composition monomère.

25 Ledit latex de polymère alcali-hydrosoluble (LAS) présente un extrait sec en polymère alcali-hydrosoluble similaire, mais un peu inférieur, à celui du latex (LSP) de système parfumant à préparer ; de même la taille des particules (pAS) de polymère alcali-hydrosoluble (AS) du latex (LAS) est similaire, mais un peu inférieure, à celle des particules (pSP) du latex (LSP) de système parfumant à préparer.

30 Les particules (pAS) du latex (LAS) présentent à leur surface au moins un agent émulsifiant (AE), selon un taux de l'ordre de 0,1 à 15% du poids de polymère sec. Ce taux d'émulsifiant est fonction de la taille des particules de latex.

La nature dudit ou desdits agents émulsifiants (AE) a déjà été mentionnée ci-dessus.

Le parfum présent à l'état liquide peut être introduit directement dans le latex

35 (LAS) de polymère alcali-hydrosoluble, s'il est suffisamment "gonflant" du polymère, ou aidé si nécessaire d'un solvant de "transfert" gonflant du polymère.

Parmi les solvants de transfert, on peut citer

- . les esters comme l'acétate d'éthyle, le propionate de méthyle, le mélange de glutarate / adipate / succinate de méthyle (solvant "RPDE") ...
- . les cétones comme la méthyléthylcétone, la cyclohexanone ...
- . les alcools comme le propanol, le pentanol, le cyclohexanol ...
- 5 . les hydrocarbures aliphatiques linéaires ou cycliques comme l'heptane, le décane, le cyclohexane, la décaline ...
- . des dérivés aliphatiques chlorés comme le dichlorométhane ...
- . des dérivés aromatiques comme le toluène, l'éthylbenzène ...
- . des dérivés aromatiques chlorés comme le trichlorobenzène ...
- 10 . les dialkylethers
- ...

La présence d'un solvant de transfert n'est généralement pas nécessaire pour un parfum liquide.

- On peut ajouter, si nécessaire, au latex (LAS) de polymère alcali-hydrosoluble, une quantité supplémentaire d'agent émulsifiant, notamment d'agent émulsifiant non-ionique polyoxyalkyléné, du type de ceux déjà mentionnés ci-dessus. Cette quantité supplémentaire peut représenter de l'ordre de 0,1 à 2%, de préférence de l'ordre de 0,1 à 0,2 % du poids de parfum mis en oeuvre.

- Le parfum introduit est mis en contact avec le latex (LAS), sous agitation à une température de 20 à 50°C pendant 1 à 24 heures.

Ledit solvant de "transfert" peut éventuellement être éliminé par évaporation sous vide si le parfum est un solide.

- Un deuxième mode réalisation de l'invention consiste en un système parfumant (S"P) sous forme de granulés solides secs (G), dispersables dans l'eau, comprenant des particules (pSP) du système parfumant (SP) comprenant un parfum encapsulé dans un copolymère alcali-hydrosoluble solide (AS) dérivé de monomères éthyléniquement insaturés polymérisables par voie radicalaire, lesdites particules (pSP) étant dispersées dans et encapsulées par une matrice en au moins un composé organique solide sec hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), au moins 0,1% en poids d'au moins un agent émulsifiant (AE) par rapport au poids de copolymère alcali-hydrosoluble (AS) se présentant à l'interface matrice (MO) / particules (pSP) de système parfumant (SP).

- Pour une bonne réalisation de ce deuxième mode, lesdits granulés (G) dispersables dans l'eau, comprennent :

- de 5 à 90%, de préférence de 40 à 85 % de leur poids de système parfumant (SP)
- 35 - de 3 à 90%, de préférence de 10 à 60%, tout particulièrement de 15 à 50% de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO).

Parmi les composés organiques hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), on peut citer

- les polypeptides (PP) d'origine naturelle ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables
- les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles
- les oses, osides ou polyholosides hydrosolubles ou hydrodispersables (O)
- 5 - les acides aminés ou sels hydrosolubles ou hydrodispersables d'acides aminés (AA)
- les agents tensioactifs (TA) dont le diagramme de phases binaire eau-tensio-actif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50 % en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à 60°C.
- 10 - ou leurs mélanges.

Parmi les polypeptides (PP) de synthèse hydrosolubles ou hydrodispersables pouvant constituer l'écorce, on peut mentionner les homopolymères ou copolymères dérivés de la polycondensation d'acides aminés ou de précurseurs d'acides aminés, notamment de l'acide aspartique et glutamique ou de leurs précurseurs, et hydrolyse.

- 15 Ces polymères peuvent être aussi bien des homopolymères dérivés de l'acide aspartique ou glutamique que des copolymères dérivés de l'acide aspartique et de l'acide glutamique en proportions quelconques, ou des copolymères dérivés de l'acide aspartique et / ou glutamique et d'acides aminés autres. Parmi les acides aminés copolymérisables, on peut citer la glycine, l'alanine, la leucine, l'isoleucine, la phényl
- 20 alanine, la méthionine, l'histidine, la proline, la lysine, la sérine, la thréonine, la cystéine...

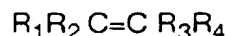
Parmi les polypeptides (PP) d'origine végétale pouvant constituer la matrice, on peut citer les protéines d'origine végétale ; celles-ci sont de préférence hydrolysées, avec un degré d'hydrolyse inférieur à 40%.

- 25 Parmi les protéines d'origine végétale, on peut citer à titre indicatif les protéines provenant des graines protéagineuses notamment celles de pois, de féverole, de lupin, de haricot, et de lentille ; les protéines provenant de grains de céréales notamment celles du blé, de l'orge, du seigle, du maïs, du riz, de l'avoine, et du millet ; les protéines provenant des graines oléagineuses notamment celles du soja, de
- 30 l'arachide, du tournesol, du colza, et de la noix de coco ; les protéines provenant des feuilles notamment de luzerne, et d'orties ; et les protéines provenant d'organes végétaux de réserves enterrées notamment celle de pomme de terre, et de betterave.

- Parmi les protéines d'origine animale, on peut citer, par exemple, les protéines musculaires notamment les protéines du stroma, et la gélatine; les protéines provenant
- 35 du lait notamment la caséine, la lactoglobuline ; et les protéines de poissons.

La protéine est de préférence d'origine végétale, et plus particulièrement provient du soja ou du blé.

Le polyélectrolyte (PE) peut être choisi parmi ceux issus de la polymérisation de monomères qui ont la formule générale suivante



formule dans laquelle R_i , identiques ou différents, représentent H, CH_3 , CO_2H , $(CH_2)_n$
5 CO_2H avec $n = 0$ à 4.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer les acides acrylique, méthacrylique, maléique, fumarique, itaconique, crotonique.

Conviennent également les copolymères obtenus à partir des monomères répondant à la formule générale précédente et ceux obtenus à l'aide de ces monomères
10 et d'autres monomères, en particulier les dérivés vinyliques comme les alcools vinyliques et les amides copolymérisables comme l'acrylamide ou le méthacrylamide. On peut également citer les copolymères obtenus à partir d'alkyle vinyl éther et d'acide maléique ainsi que ceux obtenus à partir de vinyl styrène et d'acide maléique qui sont notamment décrits dans l'encyclopédie KIRK-OTHMER intitulé "ENCYCLOPEDIA OF
15 CHEMICAL TECHNOLOGY" - Volume 18 - 3 ème édition - Wiley interscience publication - 1982.

Les polyélectrolytes préférés présentent un degré de polymérisation faible. La masse moléculaire en poids des polyélectrolytes est plus particulièrement inférieure à 20000 g/mole. De préférence, elle est comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

20 Parmi les oses (O) on peut mentionner les aldoses tels que le glucose, le mannose, le galactose, le ribose, et les cétooses tels que le fructose.

Les osides sont des composés qui résultent de la condensation, avec élimination d'eau, de molécules d'oses entre elles ou encore de molécules d'oses avec des molécules non glucidiques. Parmi les osides on préfère les holosides qui sont formés
25 par la réunion de motifs exclusivement glucidiques et plus particulièrement les oligoholosides (ou oligosaccharides) qui ne comportent qu'un nombre restreint de ces motifs, c'est-à-dire un nombre en général inférieur ou égal à 10. A titre d'exemples d'oligoholosides, on peut mentionner le saccharose, le lactose, la cellobiose, le maltose et le tréhalose.

30 Les polyholosides (ou polysaccharides) hydrosolubles ou hydrodispersables sont fortement dépolymérisés ; ils sont décrits par exemple dans l'ouvrage de P. ARNAUD intitulé "cours de chimie organique", Gauthier-Villars éditeurs, 1987. Plus particulièrement, ces polyholosides ont une masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole.

35 A titre d'exemple non limitatif de polyholosides fortement dépolymérisés, on peut citer le dextran, l'amidon, la gomme xanthane et les galactomannanes tels que le guar

ou la caroube, ces polysaccharides présentant de préférence un point de fusion supérieur à 100°C et une solubilité dans l'eau comprise entre 50 et 500g/l.

Parmi les acides aminés (AA), on peut mentionner les acides monoaminés monocarboxylés ou dicarboxylés, les acides diamminés monocarboxylés et leurs dérivés hydrosolubles.

De préférence les acides aminés (AA) possèdent une chaîne latérale avec des propriétés acido-basiques ; ils sont choisis notamment parmi l'arginine, la lysine, l'histidine, les acides aspartique, glutamique, hydroxyglutamique ; ils peuvent également se présenter sous la forme de dérivés, de préférence hydrosolubles ; il peut s'agir par exemple des sels des sodium, potassium ou ammonium, comme les glutamate, aspartate ou hydroxyglutamate de sodium.

En ce qui concerne les agents tensioactifs (TA) susceptibles de constituer la matrice organique (MO), la description des phases isotrope fluide et cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique est donnée dans l'ouvrage de R.G. LAUGHLIN intitulé "The AQUEOUS PHASE BEHAVIOR OF SURFACTANTS" - ACADEMIC PRESS - 1994. Leur identification par diffusion de rayonnements (X et neutrons) est décrite dans l'ouvrage de V. LUZZATI intitulé "BIOLOGICAL MEMBRANES, PHYSICAL FACT AND FUNCTION" - ACADEMIC PRESS - 1968.

Plus particulièrement, la phase cristal liquide rigide est stable jusqu'à une température au moins égale à 55°C. La phase isotrope fluide peut être coulée, tandis que la phase cristal liquide rigide ne le peut pas.

Parmi les agents tensioactifs (TA), on peut mentionner les tensioactifs glycolipidiques ioniques, notamment les dérivés des acides uroniques (acides galacturonique, glucuronique, D-mannuronique, L-iduronique, L-guluronique ...), présentant une chaîne hydrocarbonée substituée ou non, saturée ou non saturée comportant de 6 à 24 atomes de carbone et préférentiellement de 8 à 16 atomes de carbone, ou leurs sels. Ce type de produits est décrit notamment dans la demande de brevet EP 532 370.

D'autres exemples d'agent tensioactif (TA) sont des tensio-actifs amphotères tels que les dérivés amphotères des alkyl polyamines comme l'amphionic XL[®], le Mirataine H2C-HA[®] commercialisés par Rhône Poulenc ainsi que l'Ampholac 7T/X[®] et l'Ampholac 7C/X[®] commercialisés par Berol Nobel.

Le système parfumant (S*P) sous forme de granulés solides secs, peut être obtenu par élimination de l'eau / séchage d'une dispersion aqueuse comprenant ledit latex (LSP) de particules (pSP) de système parfumant (SP) et ledit composé organique hydrosoluble ou hydrodispersable susceptible de former la matrice (MO).

Pour une bonne réalisation du procédé, le taux d'extrait sec de la dispersion aqueuse comprenant le mélange de latex (LSP) et de composé organique (MO) est de l'ordre de 20 à 70%, de préférence de l'ordre de 30 à 60% en poids.

Ledit procédé peut être réalisé par

- addition au latex (LSP) d'au moins un composé organique (MO) et éventuellement d'un agent dispersant
- puis élimination de l'eau/séchage de la dispersion aqueuse obtenue.

5 La quantité d'agent dispersant éventuel peut être de l'ordre de 0,02 à 20% en poids par rapport au poids de polymère alcali-hydrosoluble (AS) sec. La présence d'agent dispersant est généralement favorable, notamment lorsque le composé organique (MO) n'est pas un agent tensioactif (TA) ou une protéine.

10 Parmi les agents dispersants pouvant être mis en oeuvre on peut citer les agents émulsifiants (AE) non-ioniques, anioniques ou amphotères, les agents tensioactifs (TA) ou les protéines, déjà mentionnés ci-dessus.

L'opération d'élimination de l'eau/séchage de la dispersion aqueuse peut être réalisée selon tout moyen connu de l'homme de métier, notamment par lyophilisation (c'est-dire congélation, puis sublimation) ou de préférence par séchage par atomisation.

15 Le séchage par atomisation peut être effectué dans tout appareil connu, comme une tour d'atomisation associant une pulvérisation réalisée par une buse ou une turbine avec un courant d'air chaud. Les conditions de mise en oeuvre sont fonction du type de matrice de composé organique (MO) et d'atomiseur utilisés ; ces conditions sont généralement telles que la température de l'ensemble du produit au cours du séchage,
20 ne dépasse pas 150°C, de préférence ne dépasse pas 110°C.

Les granulés (G) obtenus sont dispersables dans l'eau, à température ambiante, par simple agitation, pour donner un pseudo latex de système parfumant (SP).

25 Lesdits granulés (G) peuvent éventuellement contenir en outre un agent anti-mottant ou une charge, comme notamment du carbonate de calcium, du kaolin, de la silice, une bentonite ..., qui peut être ajouté(e) totalement ou partiellement soit à la dispersion aqueuse avant élimination de l'eau, soit lors de l'étape d'atomisation ou bien à la composition de granulés finale.

30 Un autre objet de l'invention consiste en l'utilisation dans les compositions détergentes pour le lavage du linge (lavage industriel ou ménager), dudit système parfumant (SP), notamment sous forme d'une dispersion aqueuse (LSP) ou sous forme de granulés (S*P), comme agent parfumant des fibres textiles et des compositions détergentes elles-mêmes.

35 Selon l'invention, ledit système parfumant peut être utilisé à raison d'environ 0,01 à 0,5 % de préférence de 0,05 à 0,2 % en poids, exprimé en quantité de parfum par rapport à la composition détergente.

Un dernier objet de l'invention consiste en des compositions détergentes pour le lavage du linge (lavage industriel ou ménager), comprenant ledit système parfumant

(SP), notamment sous forme d'une dispersion aqueuse (LSP) ou sous forme de granulés (S⁺P).

5 Selon l'invention, lesdites compositions détergentes peuvent contenir environ 0,01 à 0,5% de préférence de 0,05 à 0,2 % de leur poids de système parfumant, exprimé en parfum.

Les compositions détergentes selon l'invention, comprennent au moins un agent tensioactif, en quantité généralement de l'ordre de 5 à 60% en poids, de préférence de 8 à 50% en poids.

10 Parmi ceux-ci, on peut citer les agents tensioactifs anioniques ou non-ioniques habituellement utilisés dans le domaine de la détergence pour le lavage du linge.

Les compositions détergentes faisant l'objet de l'invention, peuvent en outre comprendre des additifs usuels, comme des adjuvants de détergence ("builders") minéraux ou organiques, en quantité telle que la quantité totale d'adjuvant de détergence soit de l'ordre de 5 à 80% du poids de ladite composition, de préférence de 15 8 à 40% en poids, des agents anti-salissures, des agents antiredéposition, des agents de blanchiment, des agents de fluorescence, des agents supprimeurs de mousses, des agents adoucissants, des enzymes et autres additifs.

20 Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

Exemple 1

Caractéristiques du latex d'encapsulation

* composition monomère de départ (% en poids)

25	. acrylate de butyle	10 %
	. acrylate d'éthyle	56,4%
	. acide méthacrylique	33,6%

* émulsifiants 0,955 % par rapport à l'ensemble des monomères (0,015% de nonylphénol éthoxylé contenant 25 motifs OE en moyenne par mole, sous la forme sel d'ammonium + 0,94% de tetrapropylbenzène sulfonate de sodium)

30 * extrait sec = 38,9%

* diamètre des particules = 200 nanomètres environ

On introduit dans le latex ci-dessus du nonylphénol éthoxylé contenant 30 motifs OE en moyenne par mole, comme agent dispersant, en quantité correspondant à 0,2% du poids de la composition parfumante à encapsuler.

35 On introduit goutte à goutte, sous agitation mécanique, la composition parfumante en quantité correspondant à 44% en poids par rapport au poids de polymère ci-dessus sec. On laisse le milieu sous agitation à 30°C pendant 4 heures.

On obtient ainsi un système parfumant encapsulé, sous forme d'un latex.

Exemple 2

On répète l'opération décrite à l'exemple 1, en mettant en oeuvre

* comme latex de départ, celui dérivant de la composition monomère suivante et de

5 caractéristiques suivantes

. acrylate de butyle	7,25 %
. acrylate d'éthyle	56,15%
. acide méthacrylique	33,6%
. glyoxal bis acrylamide	300 ppm

10 . émulsifiant 1,5% par rapport à l'ensemble des monomères
(nonylphénol éthoxylé contenant 9 motifs OE en moyenne par mole, sous la forme sel d'ammonium)

. extrait sec = 38, %

. diamètre des particules = 200 nanomètres environ

15 * comme agent dispersant, de l'oléocétyl alcool éthoxylé contenant 25 motifs OE en moyenne par mole

* un quantité de composition parfumante correspondant à 50% en poids par rapport au poids de polymère ci-dessus sec.

On obtient ainsi un système parfumant encapsulé, sous forme d'un latex.

20

REVENDEICATIONS

1) Système parfumant (SP) comprenant un parfum encapsulé dans des particules (pAS) d'un polymère organique alcali-hydrosoluble (AS).

5

2) Système selon la revendication 1), caractérisé en ce que le parfum (P) est une essence parfumée ou comprend des composés odorants du groupe des cétones aliphatiques ou aromatiques, des aldéhydes aliphatiques ou aromatiques, des produits de condensation des aldéhydes et des amines, des lactones aromatiques ou aliphatiques, des éthers ou esters aromatiques ou aliphatiques, des alcools aliphatiques, des hydrocarbures saturés ou insaturés linéaires, cycliques ou aromatiques, terpéniques, polynucléaires ou non.

3) Système selon la revendication 1) ou 2), caractérisé en ce que la quantité de parfum (P) présente dans ledit système parfumant (SP), peut aller de 20 à 70, de préférence de 40 à 60 parties en poids de parfum pour 100 parties en poids de polymère alcali-hydrosoluble (AS).

4) Système selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisé en ce que le polymère alcali-hydrosoluble (AS) est un polymère organique susceptible de se dissoudre ou de se disperser dans un milieu aqueux de pH supérieur à 7, de préférence de pH d'au moins 9,5 à une température de l'ordre de 20 à 90°C.

5) Système selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisé en ce que le polymère alcali-hydrosoluble (AS) est un copolymère alcali-hydrosoluble dérivé de monomères éthyléniquement insaturés polymérisables par voie radicalaire.

6) Système selon la revendication 5), caractérisé en ce que le polymère alcali-hydrosoluble (AS) est un copolymère dérivant

* d'au moins un monomère anionique éthyléniquement insaturé polymérisable par voie radicalaire

* et d'au moins un comonomère éthyléniquement insaturé non ionique polymérisable par voie radicalaire,

la quantité dudit ou desdits monomère(s) anionique(s) représentant au moins 10%, de préférence de 20 à 60% en poids de la quantité totale de monomères.

7) Système selon la revendication 6), caractérisé en ce que le monomère anionique est choisi parmi les acides carboxyliques α - β éthyléniquement insaturés,

comme les acides acrylique, méthacrylique, maleique, itaconique et les monomères sulfonés α - β éthyléniquement insaturés, comme le vinylbenzène sulfonate.

- 8) Système selon la revendication 6), caractérisé en ce que le monomère non ionique est choisi parmi
- . les monomères vinylaromatiques
 - . les alkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés
 - . les esters de vinyle ou d'allyle d'acides carboxyliques saturés
 - . les halogénures de vinyle ou de vinylidène
- 10) les diènes aliphatiques conjugués
- . les nitriles α - β éthyléniquement insaturés
 - . les hydroxyalkylesters d'acides α - β éthyléniquement insaturés
 - . les amides d'acides α - β éthyléniquement insaturés
- 9) Système selon l'une quelconque des revendications 5) à 8), caractérisé en ce que les copolymères alcali-hydrosolubles (AS) dérivent d'une composition monomère contenant en outre au moins un comonomère réticulant polyfonctionnel (MR) et/ou au moins un comonomère amphiphile non-ionique (MG) éthyléniquement insaturé susceptible de former des copolymères greffés avec les autres comonomères.
- 10) Système selon la revendication 9), caractérisé en ce que le(s) comonomère(s) réticulant(s) polyfonctionnel(s) (MR) représente(nt) de l'ordre de 0,01 à 1%, de préférence de 0,01 à 0,5% de l'ensemble des monomères de la composition monomère.
- 11) Système selon la revendication 9), caractérisé en ce que le(s) comonomère(s) amphiphile(s) non-ionique(s) greffant(s) (MG) représente(nt) jusqu'à 20% de l'ensemble des monomères.
- 12) Système selon la revendication 11), caractérisé en ce que le comonomère amphiphile non-ionique greffant (MG) a pour formule
- $$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^2)\text{O}]_m-[\text{CH}(\text{R}^3)-\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{R}^4$$
- dans laquelle
- . R^1 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle
 - . R^2 et R^3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone
 - . R^4 est
 - . un radical alkyle contenant de 8 à 30 atomes de carbone
 - . un radical phényle substitué par un à trois groupements 1-phényléthyle

. un radical phénylalkyle contenant de 8 à 10 atomes de carbone

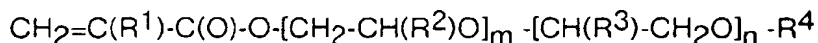
. n va de 6 à 100 et m de 0 à 50, sous réserve que n soit supérieur ou égal à m et leur somme comprise entre 6 et 100.

5 13) Système selon l'une quelconque des revendications 5) à 12), caractérisé en ce que le copolymère alcali-hydrosoluble (AS) est choisi parmi ceux dérivés

. d'une composition monomère constituée d'esters acryliques et/ou méthacryliques et d'au moins 30% d'acide acrylique et/ou méthacrylique

10 . de ladite composition monomère contenant en outre un comonomère réticulant glyoxal bis acrylamide ou éthylène glycol diméthacrylate

. de ladite composition monomère contenant en outre le comonomère greffant de formule



dans laquelle

15 R^1 est un radical méthyle, R^2 est un atome d'hydrogène, m est égal à 25, n est égal à zéro et R^4 est un radical alkyle en $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$.

20 14) Système selon l'une quelconque des revendications 5) à 13), caractérisé en ce que les particules (pAS) de copolymères alcali-hydrosolubles dérivés de monomères éthyléniquement insaturés comprennent à leur surface au moins 0,1 % de leur poids d'au moins un agent émulsifiant (AE) anionique, non-ionique ou amphotère.

25 15) Système selon l'une quelconque des revendications 5) à 14), caractérisé en ce qu'il se présente sous forme d'une dispersion aqueuse (latex) (LSP) de particules (pSP) comprenant un parfum encapsulé dans un copolymère alcali-hydrosoluble (AS) dérivé de monomères éthyléniquement insaturés polymérisables par voie radicalaire.

30 16) Système selon la revendication 15), caractérisé en ce que la dispersion (LSP) contient de l'ordre de 10 à 50%, de préférence de l'ordre de 20 à 50% de son poids de particules (pSP) de diamètre de l'ordre de 20 à 700 nanomètres, de préférence de l'ordre de 100 à 400 nanomètres.

35 17) Système selon la revendication 15) ou 16), caractérisé en ce que la dispersion (LSP) est susceptible d'être obtenue par introduction dudit parfum dans les particules (pAS) de copolymère alcali-hydrosoluble (AS) par mise en contact dudit parfum, éventuellement à l'aide d'un solvant de transfert, avec ledit polymère alcali-hydrosoluble (AS) se présentant sous forme d'un latex (LAS) de particules (pAS) présentant à leur

surface au moins un agent émulsifiant (AE), selon un taux de l'ordre de 0,1 à 15% du poids de polymère sec.

- 5 18) Système selon la revendication 17), caractérisé en ce que l'introduction du parfum est réalisée conjointement à celle d'une quantité supplémentaire d'agent émulsifiant représentant de l'ordre de 0,1 à 2%, de préférence de l'ordre de 0,1 à 0,2 % du poids de parfum mis en oeuvre.

- 10 19) Système selon la revendication 17) ou 18), caractérisé en ce que l'introduction du parfum par mise en contact avec le latex (LAS), est réalisée sous agitation à une température de 20 à 50°C pendant 1 à 24 heures.

- 15 20) Système selon l'une quelconque des revendications 5) à 14), caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de granulés solides secs (G), dispersables dans l'eau, comprenant des particules (pSP) comprenant un parfum encapsulé dans un copolymère alcali-hydrosoluble solide (AS) dérivé de monomères éthyléniquement insaturés polymérisables par voie radicalaire, lesdites particules (pSP) étant dispersées dans et encapsulées par une matrice en au moins un composé organique solide sec hydrosoluble ou hydrodispersable (MO), au moins 0,1% en poids d'au moins un agent
- 20 émulsifiant (AE) par rapport au poids de copolymère alcali-hydrosoluble (AS) se présentant à l'interface matrice (MO) / particules (pSP) de système parfumant (SP).

- 21) Système selon la revendication 20), sous forme de granulés solides secs (G) caractérisé en ce que lesdits granulés (G) comprennent :
- 25 - de 5 à 90%, de préférence de 40 à 85 % de leur poids de système parfumant (SP)
- de 3 à 90%, de préférence de 10 à 60%, tout particulièrement de 15 à 50% de matrice organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO).

- 22) Système selon la revendication 20) ou 21), caractérisé en ce que le composé
- 30 organique hydrosoluble ou hydrodispersable (MO) est choisi parmi :
- les polypeptides (PP) d'origine naturelle ou synthétique hydrosolubles ou hydrodispersables
 - les polyélectrolytes (PE) appartenant à la famille des polyacides faibles
 - les oses, osides ou polyholosides hydrosolubles ou hydrodispersables (O)
 - 35 - les acides aminés ou sels hydrosolubles ou hydrodispersables d'acides aminés (AA)
 - les agents tensioactifs (TA) dont le diagramme de phases binaire eau-tensio-actif, comporte une phase isotrope fluide à 25°C jusqu'à une concentration d'au moins 50 %

en poids de tensio-actif, suivie d'une phase cristal liquide rigide de type hexagonale ou cubique à des concentrations supérieures, stable au moins jusqu'à 60°C.

- ou leurs mélanges.

5 23) Système selon la revendication 22), caractérisé en ce que les polypeptides (PP) sont choisis parmi

- les homopolymères ou copolymères de synthèse dérivés de la polycondensation d'acides aminés ou de précurseurs d'acides aminés, préférentiellement de l'acide aspartique et/ou glutamique ou de leurs précurseurs, et hydrolyse

10 - les protéines d'origine végétale, notamment du soja ou du blé, de préférence hydrolysées avec un degré d'hydrolyse inférieur à 40%

- les protéines d'origine animale, notamment celles provenant du lait.

15 24) Système selon la revendication 23), caractérisé en ce que les polyélectrolytes (PE) sont choisis parmi les polyacides faibles de masse moléculaire en poids inférieure à 20000 g/mole, de préférence comprise entre 1000 et 5000 g/mole.

25 25) Système selon l'une quelconque des revendications 20) à 24), caractérisé en ce que les granulés (G) sont susceptibles d'être obtenus par

20 - addition au latex (LSP) défini à l'une quelconque des revendications 15) à 19), d'au moins un composé organique (MO) et éventuellement d'un agent dispersant

- puis élimination de l'eau/séchage de la dispersion aqueuse obtenue.

25 26) Système selon la revendication 25), caractérisé en ce que la quantité d'agent dispersant est de l'ordre de 0,02 à 20% en poids par rapport au poids de polymère alcali-hydrosoluble (AS) sec.

30 27) Système selon la revendication 25) ou 26), caractérisé en ce que le séchage de la dispersion est réalisé par lyophilisation ou par atomisation.

35 28) Système selon l'une quelconque des revendications 25) à 27), caractérisé en ce que des agents antimottants sont introduits pendant l'étape de séchage.

29) Utilisation dans les compositions détergentes pour le lavage du linge du système faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 28), comme agent parfumant des fibres textiles et des compositions détergentes elles-mêmes.

30) Compositions détergentes pour le lavage du linge comprenant le système faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1) à 28).

- 5 31) Utilisation selon la revendication 29) ou compositions détergentes selon la revendication 30), caractérisée(s) en ce que le système parfumant est utilisé à raison d'environ 0,01 à 0,5 % de préférence de 0,05 à 0,2 % en poids, exprimé en quantité de parfum par rapport à la composition détergente.

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 552612
FR 9801159

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 3 681 248 A (F. E. GOULD; T. H. SHEPHERD) 1 août 1972 * le document en entier *	1-31
X	WO 93 13195 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 8 juillet 1993 * revendications *	1
A	WO 94 19448 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 1 septembre 1994 * page 6, alinéa 5 - page 8, alinéa 1 *	1-31
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C11D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
21 septembre 1998		Ketterer, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>		